合成フッ素金雲母の結晶構造と熱膨脹

北島圀夫*・大門信利**

(昭和44年5月19日受理)

1. 緒　　言

住吉等[1]は光軸角の大きなフッ素金雲母結晶につき x 線粉末法により568°Cまで，押棒式示差熱膨脹計法で200°Cまで測定している．

フッ素金雲母を合成した場合，種々の光軸角を持った結晶が得らるれ．このような光軸角の違いは結晶構造の違いに由来するもので，光軸角の大きい結晶は単層単斜晶系 (1M) で小さい結晶は二層単斜晶系 (2M) または三層三方晶系 (3T) を含む polysynthetic twin を持った構造ないしは単なる層の積重ねの乱れを持った構造[2]とされている．

本実験は合成フッ素金雲母の熱膨脹と光軸角に関するものである．X線粉末法，X線単結晶法，押棒式示差熱膨脹計法等で合成フッ素金雲母結晶の熱膨脹を光軸角の大きいものと小さいものとについて測定し比較検討を行なった．これは層の積重なりの仕方により特に劈開面へ平行方向の熱膨脹について， polytypism と関連して何らかの知見が得られるものと予想されたからである．

本実験ではX線粉末法の場合最高1050°Cまで，X線単結晶法の場合には800°Cまで各方向につきそれぞれ熱膨脹を連続的に測定し，各方向の熱膨脹率曲線を得るとともに熱膨脹楕円体も決定した．また押棒式による測定は800°Cまで行なった．天然雲母は約500°Cまで，合成フッ素金雲母は1000°C まで耐熱性があり，この合成雲母の特徴は高温に耐えることにある．したがって高温における数値を知ることもきわめて必要なことであるわけである．

熱膨脹は最も一般的な熱現象の一つで，結晶を構成している原子あるいはイオンの非調和的な振動によるもので，定性的には化学結合の強さに逆比例する量で，結晶構造との関係も MEGAW,[3] KPECTOB 等により良く研究されている．

雲母のような異方性結晶の熱膨脹は三軸楕円体[4]で表わされる．3T型フッ素金雲母は三方晶系であるから，結晶主軸(C軸)とこれに垂直な任意の方向の熱膨脹を測定すれば膨脹楕円体は決定される．また1M型フッ素金雲母は単斜晶系であるから三本の膨脹主軸のうち一本は b 軸に一致し，残りの二本は b 面内にあることは明らかであるのでその位置を実験で決定すれば良い．

単斜晶系の結晶膨脹については(1)，(2)[6]式が成立することが証明されている．

---

* 合成化学教室，助手
** 合成化学教室，教授

$$\alpha_3' = A + B\cos 2\xi + C 2\sin\xi \tag{1}$$

$$\begin{cases} A = \dfrac{(\alpha_1 + \alpha_3)}{2} \\ B = \dfrac{(\alpha_1 - \alpha_3)}{2} \cdot \cos 2\phi \\ C = -\dfrac{(\alpha_1 - \alpha_3)}{2} \cdot \sin 2\phi \end{cases} \tag{2}$$

ここで α_1, α_3 は b 面内の二本の膨張主軸の膨張係数, ϕ は極大熱膨張主軸 (X_1) と C 軸とのなす角で鋭角を, ξ は任意の方向と結晶 C 軸とのなす角を表わす. 結晶 C 軸から測って ξ なる b 面内の一方向の熱膨張係数 α'_3 をX線的実験で定めることが可能であるから同様な測定を3個の面を選んで行ない (1) 式を連立的に解き, ついで (2) 式を解くことにより α_1, α_3 および ϕ が求められる.

このようにして求めた熱膨張主軸の位置と主軸の熱膨張係数から任意の方向の熱膨張係数は一般式 (3) で表わされる.

$$\bar{\alpha} = \alpha_1 C^2_{13} + \alpha_2 C^2_{23} + \alpha_3 C^2_{33} \tag{3}$$

ここで C_{13}, C_{23}, C_{33} はそれぞれ膨張主軸 X_i と任意の方向〔3〕とのなす角の余弦である. 任意の方向の熱膨張係数はこの方向に垂直な法線方向の面間隔の変化となって現われるのでこれをX線を用いて測定すれば良い.

また積層の仕方と関連して合成フッ素金雲母の光軸角の値とラウエパターンとの関係についても若干の結果を得たのであわせて報告する.

2. 実 験 方 法

2.1 光軸角とラウエパターン

合成フッ素金雲母結晶の劈開面にX線を垂直に入射させてラウエ写真を撮影し, 光軸角の値とラウエパターンとの関連性を調べた. なお光軸角はマラード定数法により測定した.

2.2 高温X線回折法

2.2.1 X線粉末法

測定には理学電機製X線回折用試料高温装置を, 測温には白金—白金ロジウム13%熱電対 (精度±2° C) を用いた. 試料の温度を所定温度に20分間保持した後測定を開始した. 測定は室温から最高 1050° C まで 50 ～ 100° C ごとに回折図形を描かせて各面間隔の伸長を計算し, 各方向の熱膨張率 (%) を算出して行なった.

試料はマラード定数法により光軸角が 14° 以上の雲母片と 7° 以下の雲母片とを選びだし, それぞれ 300 メッシュ程度の粉末にしたものを使用した. また光軸角がほとんどゼロでしかもラウエパターンがほぼ3回対称を示す試料片を 150 ～ 200 メッシュにしたものも第三の試料とした.

回折の条件は次のようであった. 管球 : Cu, フィルター : Ni, 管電圧 : 40kV, 管電流

：22mA，発散スリット：1°，受光スリット：0.15mm，走査速度：$^1/_2$°/min，記録紙速度：20mm/min.

本条件では $2\theta = 1°$ は記録紙上の読み 40 mm に相当した．0.5mm まで測定したが再現性は $2\theta \fallingdotseq 0.01°$ であった．熱膨張係数の測定誤差としては (200) 25%，(060) と (005) 15% 程度が見こまれる．(200) の誤差が大きいのは回折角 (2θ) が小さくしかも回折強度が弱いためである．

なお測定に使用した回折線は (200), (201), (202), (060), (005), (006) 等であった．

2.2.2　X線単結晶法

直接単結晶の特定結晶面を磨き出し，この面よりの回折ピークから熱膨張率を測定した．測定結晶面は (200), (060), (006) であった．この方法には回折強度が強いという利点がある．

光軸角の大きい試料としては種結晶を a 軸方向にそろえてC軸方向へ育成[6]した結晶を用いた．測定後試料を劈開して光軸角の値，軸方向の不ぞろい，ラウエパターン等を検討した．

光軸角の小さい試料としては劈開面に平行方向の熱膨張が測定可能な十分厚みのある試料が得られなかった．また得られたとしても単なる層の積み重ねの乱れという可能性があるので，ラウエ写真を撮影し 3 T型の可能性がある試料を選びだし，この試料断面がそろうように白金線でたばねて光軸角の小さい試料とした．

2.3　押棒式示差熱膨張計法

二つの型の押棒式示差熱膨張計を製作使用した．ひとつは構造材である石英と試料との熱膨張の差を差動変圧器で検出し，これを X-Y レコーダーの Y 軸に，温度は熱電対からの熱起電力を X 軸に自動記録させる方法である．もう一つは同長の二試料を平行に並べ，これら二試料間の熱膨張の差のみを差動変圧器で検出する方法である．前者では石英の補正が必要であるのに対し，後者では必要ないが絶対値を知るのには不便である．

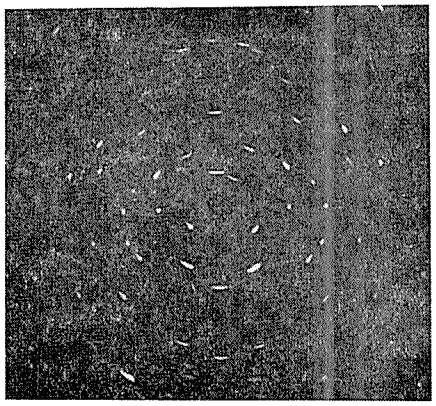
光軸角の大きい試料としては種結晶を a 軸にそろえて c 軸方向へ育成した結晶を用い，a 軸と b 軸につき測定した．結晶軸はコノスコープ像より決定した．また光軸角の小さい試料はコースコープ像より軸方向が決定できないため，劈開面に平行な任意の方向につき測定した．試料の厚さは 2 ～ 3 mm，長さは 20～30 mm，巾 10 mm，試料の昇温速度は 4 ～ 5 °C/min であった．試料の傾斜は荷重の影響を考慮して垂直から 10° 傾斜までいろいろ角度を変えて測定した．

3.　実験結果及び考察

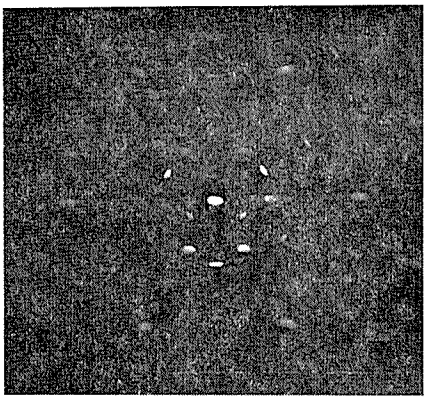
3.1　光軸角とラウエパターン

光軸角 2 V が変化する原因については次の五つのことが考えられた．

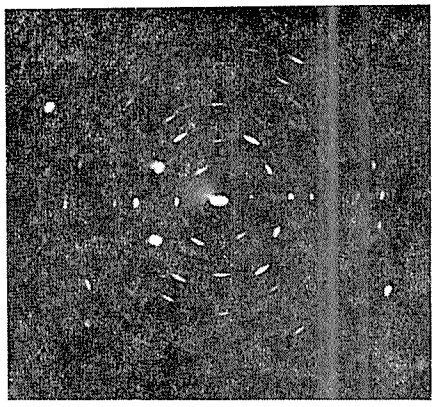
1)　多型(ポリティピズム)
2)　双晶の程度
3)　単なる積層の乱れの程度
4)　組成の違い



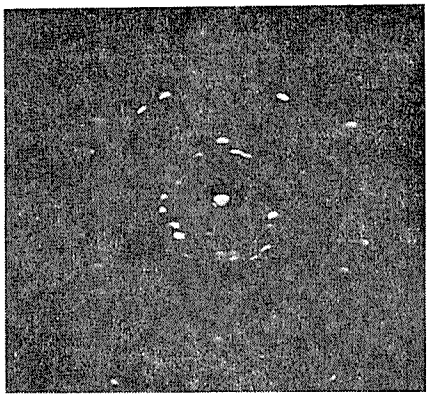
図(1)



図(2)



図(3)



図(4)

5) 内部ひずみ

本実験においては試料の歪を歪検査器を用いて検査しており，微小歪による影響も考えられるが5)については一応無視できるものと思われた．また4)についても同一バッチの試料を用いているから無視できるものと考えられた．ここでは主に前三者について考察した．

多くの試料のうちで光軸角($2V$)が15±1°のものと0°付近のものの一部とが最もSimpleな図形を与えた．そしてこの中間の光軸角の値をもつ試料からはいずれももつと複雑なラウエ写真が得られた．

$2V \fallingdotseq 15°$ の試料のラウエ写真は(1)図に見られるごとく鏡面(m)をもち，しかもこのmが光学干渉象から得られる a 軸の方向と一致した．このこととX線粉末図形とからこの試料は1M型単結晶と判定された．

また光軸角がほとんどゼロである試料のうちの一部のラウエ写真は(2)図に見られるよう

にほぼ3回対称を示した．これは試料が3T型単結晶か，あるいは双晶による見かけの3Tのどちらかであることを示している．このことは3T型雲母の(0001)面に垂直方向から観察すれば当然光軸角はゼロであることからも支持される．雲母の双晶とポリタイプの判別は一般にラウエ法では混同しやすく困難[7]で，この判別には測角法写真が要求され事状は複雑となる．$2V \fallingdotseq 0°$ の試料のラウエ図形にはこの他二つの異なったPatternが存在したが，いずれもかなりの積層の乱れを予想させるものであった．

$2V = 15°$ でしかも1M型の対称を示さない試料が一枚発見された．(3)図にそのラウエ写真を示した．これは2O型（二層斜方晶系）のラウエ対称(D_{2h}-mmm)に近似したところもあるが〔100〕を双晶軸とする1M型双晶と判定された．このことはMahadeviteと同様合成フッ素金雲母にも〔100〕を双晶軸とする双晶則が存在することを示しており，この点で意義がある．

数々の試料を検討した結果(4)図に示すように単なる層の積み重ねの乱れた構造と判断されるものもかなり存在した．

また2M型（二層単斜晶系）単結晶の光軸角を推定するために次の実験をした．ラウエ写真法で1M型単結晶を選びだし，ついでこの試料を同じ厚さに劈開した．この二枚の雲母片の a 軸を60°交差させてコロジオンで接着してこのものの全体としての光軸角を測定したところ $2V \fallingdotseq 16°$ の試料は $2V \fallingdotseq 12°$，$2V \fallingdotseq 15°$ のものは $2V \fallingdotseq 10°$ となった．これらから2M型単結晶の光軸角は $11 \pm 2°$ と推定された．

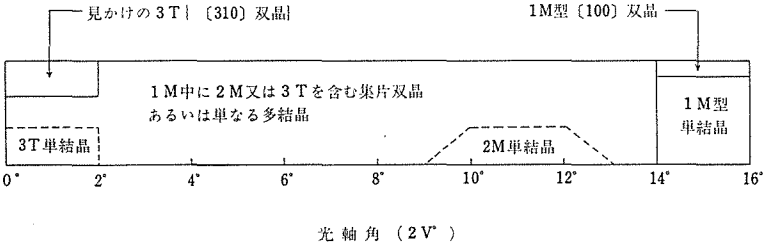
以上を要約すると光軸角と結晶構造との関係は(5)図のようになるものと思われる．ともかく従来よりも，もっと光軸角の値に結晶構造との厳密な対応を考えるべき必要があることを強調したい．

3.2　高温X線回折法

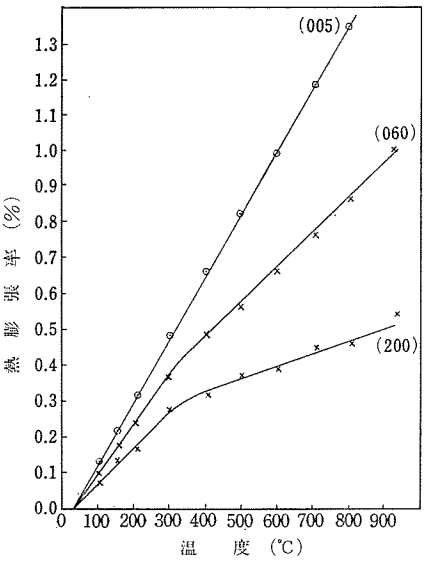
3.2.1　X線粉末法

フッ素金雲母では1M型も3T型も同じ粉末図形を与える[8]ため粉末法では同定ができず，たとえば1M型の(060)と3T型の$(30\bar{3}0)$は同一角度に回折されてくる．これらからは共にそれぞれの結晶の劈開面へ平行方向の熱膨脹が知れる．

$2V \geqq 14°$，$2V \leqq 7°$ の両試料の対応するピークから求められた熱膨脹率曲線をそれぞれ比較したところ，この両者に有意の差は認められなかった．このような結果が得られた



図(5)　光軸角と結晶構造との関係



図(6) X 線粉末法

理由としては，光軸角の小さい結晶でもこれを粉末にすると薄くはがれて1M型の結晶となり，比較した試料自体ほとんど差がなくなっているためと考えられた．

代表的回折線から求められた熱膨張率曲線を図(6)に示した．曲線に付記された数字は測定された回折線の1M型の面指数を示している．

(005) から求められる熱膨張率は劈開面へ垂直方向のもので図から解かるようにこの方向の熱膨張率が一番大きく，しかも温度に対してほとんど一直線的に膨張した．これに対して(060)からは b 軸方向のものが，(200)からはb面内において a 軸に +10° 傾いた方向のものが得られる．この場合両者とも (005) とは異なり温度に対して一直線的に伸長せず (290±30° C) 付近に屈折点が存在した．

(060) と (200) の熱膨張率曲線は二つの直線領域より成り立っているものと考えられ，屈折温度はこれらの二つの直線領域を延長した交点より求めた．また屈折の程度は b 軸より a 軸の方が大であった．

合成コーディライトでは300° C まで c 軸は収縮しそれ以上では膨張し，a 軸は300° C まで膨張しそれ以上では膨張がなくなるという極端な例[9]が知られている．このような熱膨張率曲線の屈折点の存在については次のように考えられている．

つまり一般に複雑な結晶であるほど温度上昇に伴う原子の熱運動は結晶の格子面角度を変化させ，それ自身の平面から回転する傾向をもち，その結果平面の投影としての原子間距離が温度上昇とともに直線的に伸長しないばかりか極端の場合負の値を示す[10]と解釈されている．当報告の雲母の(060)，(200)の熱膨張率曲線に屈折点が存在するのは上に述べたものと同様に考えてさしつかえないものと思われる．

また(060)，(200)の熱膨張率曲線の屈折温度が劈開面に垂直方向の体積固有抵抗温度依存性曲線[11] ($\log\rho_c^{-1}/_T$) の屈折温度 (275 ± 5°C) とだいたい一致している．また(005)の熱膨張率曲線に折れ曲がりのないことは劈開面へ平行方向の絶縁抵抗温度依存性曲線に折れ曲がりのないことと対応している．この両者の間にはなんらかの関連性[12]があると思われるがこの問題については更に検討を要する．

(201)，(202)，(006) から得られる b 面内の各方向の平均熱膨張係数 (室温～290° C) を使って(4)，(5)，(6)式を得た．

(201) $$11._1 \times 10^{-6} = A + B\cos 2(76°6') + C\sin 2(76°6') \quad (4)$$

(202) $$12._5 \times 10^{-6} = A + B\cos 2(64°38') + C\sin 2(64°38') \quad (5)$$

(006) $$17._1 \times 10^{-6} = A + B\cos 2(10°0') + C\sin 2(10°0') \quad (6)$$

これらの式をA，B，Cについて解き，ついで(2)式にこれを代入して(7)，(8)，(9)式を得た．

$$\frac{(\alpha_1+\alpha_3)}{2}=13._3\times10^{-6} \tag{7}$$

$$\frac{(\alpha_1-\alpha_3)}{2}\cdot\cos2\psi=3.4_1\times10^{-6} \tag{8}$$

$$-\frac{(\alpha_1-\alpha_3)}{2}\cdot\sin2\psi=1.7_6\times10^{-6} \tag{9}$$

(7)，(8)，(9)式を解いて

$$\alpha_1=9.6\times10^{-6},\ \alpha_3=17._2\times10^{-6},\ \psi\fallingdotseq76^\circ$$

を得た．

$\psi\fallingdotseq76^\circ$は$b$面内に存在する二本の膨張主軸のうち一本はほぼ結晶$a$軸に存在することを示している．したがって残る一本の熱膨張主軸は劈開面(001)に垂直方向と一致し，また結晶系からb軸にも一本存在することは明らかであるから1M型フッ素金雲母結晶の任意の方向の平均熱膨張係数は(10)(11)式で与えられる．ただしb軸の平均熱膨張係数は(060)の熱膨張率曲線の勾配より求めた．

$$\overline{\alpha}_{\text{室}\sim290^\circ\text{C}}=(9.6C^2_{13}+12C^2_{23}+17C^2_{33})\times10^{-6}\ [\text{deg}^{-1}] \tag{10}$$

$$\overline{\alpha}_{290\sim940^\circ\text{C}}=(4.0C^2_{13}+9.9C^2_{23}+17C^2_{33})\times10^{-6}\ [\text{deg}^{-1}] \tag{11}$$

ここで各記号は次のものを表わしている．

C_{13}：任意の方向〔3〕とa軸とのなす角の余弦

C_{23}：任意の方向〔3〕とb軸とのなす角の余弦

C_{33}：任意の方向〔3〕と劈開面へ垂直方向とのなす角の余弦

フッ素金雲母の層間には12配位の結合の弱いイオン結合性のカリウムイオンが存在することから，層に垂直方向に最大熱膨張主軸のあることはむしろ当然であろう．

また3T型単結晶においては劈開面に平行方向の熱膨張はすべて同等となり，荒い推論であるがこの方向の平均熱膨張係数として1M型のa軸値とb軸値の相加平均値程度がでてくるものと予想される．一方劈開面に垂直方向の熱膨張は積重なり方により1M型と著しく異なるとは考えられないので，(10)，(11)式より3T型フッ素金雲母単結晶の任意の方向の平均熱膨張係数は(12)(13)式(注)で与えられるものと推定される．

$$\overline{\alpha}_{\text{室}\sim290^\circ\text{C}}=(11C^2_{13}+11C^2_{23}+17C^2_{33})\times10^{-6}\ [\text{deg}^{-1}] \tag{12}$$

$$\overline{\alpha}_{290\sim940^\circ\text{C}}=(7.0C^2_{13}+7.0C^2_{23}+17C^2_{33})\times10^{-6}\ [\text{deg}^{-1}] \tag{13}$$

ここで各記号は次のものを表わしている．

C_{13}：任意の方向〔3〕と a_1 軸とのなす角の余弦

C_{23}：任意の方向〔3〕と a_1 軸と直交する方向とのなす角の余弦

C_{33}：任意の方向〔3〕と結晶 c 軸とのなす角の余弦

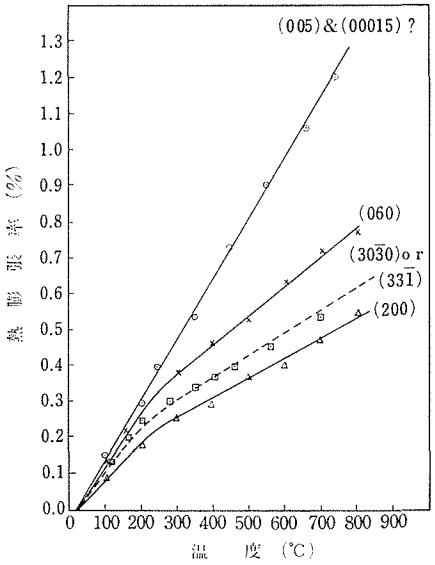
$2V \fallingdotseq 0°$ でしかもラウエ図形が図(2)に示すようにほぼ3回対称を示すフッ素金雲母片につき粉末法を行なったところ (12)，(13) 式は成立せず (060) = (30$\bar{3}$0) の回折線から得られる熱膨張率は1M型の (060) から得られる熱膨張率と同じであった．この事実に対する考察は次項でX線単結晶法の結果と合わせて述べる．

3.2.2 X線単結晶法

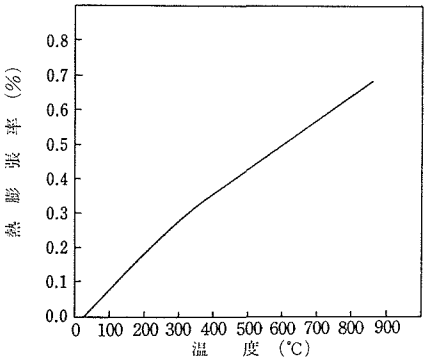
図(7)にX線単結晶法による測定結果を示した．X線単結晶法による1M型合成フッ素金雲母単結晶の熱膨張は次式で表わされた．記号はすべて(10)，(11)式の場合と同様である．

$$\overline{\alpha}_{\text{室}\sim 290°\text{C}} = (9.5C^2_{13} + 14C^2_{23} + 17C^2_{33}) \times 10^{-6}\ [\text{deg}^{-1}] \tag{14}$$

$$\overline{\alpha}_{290\sim 800°\text{C}} = (5.2C^2_{13} + 7.8C^2_{23} + 17C^2_{33}) \times 10^{-6}\ [\text{deg}^{-1}] \tag{15}$$



図(7) X線単結晶法



図(8) 押棒式示差熱膨張計法
2V=14° (1M)，a軸及びb軸の測定
2V=0°，劈開面へ平行方向の測定

注) J. B. AUSTIN[13] によると光学一軸性結晶の場合，主軸と平行および直角方向における熱膨張係数をそれぞれ $\alpha_{//}$，$\alpha_{\perp}$ とすると回転軸(主軸c)と角 θ をもつあらゆる方向の膨張係数は次式で表わされる．

$$\alpha\theta = \alpha_{\perp} + (\alpha_{//} - \alpha_{\perp}) \cos^2\theta$$

3T型フッ素金雲母をこの記載法で表現すると次式のようになる．この記載法の方が簡略で解かりやすいと思われる．

$$\overline{\alpha}_{\text{室}\sim 290°\text{C}} = (11 + 6\cos^2\theta) \times 10^{-6}\ [\text{deg}^{-1}]$$

$$\overline{\alpha}_{290\sim 940°\text{C}} = (7 + 10\cos^2\theta) \times 10^{-6}\ [\text{deg}^{-1}]$$

(14) (15) 式は粉末法の場合の (10), (11) 式と誤差の範囲内で一致している．測定後試料を劈開して得た個々の薄片の光軸角はほとんど $2V \geqq 14°$[14] でしかも軸方向は一定していた．またラウエ写真も m を示すことからこの試料は 1 M型 単結晶と判定された．

光軸角の小さい試料 ($2V \fallingdotseq 0°$) の (060) = $(30\bar{3}0)$ の回折線より求められた熱膨脹率曲線を図(7)中に点線にて示した．$2V \fallingdotseq 0°$，かつラウエ写真からも 3 T型である可能性が考えられる雲母片の熱膨脹は 1 M型の (060) の熱膨脹と有意の差があり，更に a 軸と b 軸の中間的な伸びを示したわけである．しかし 1 M型の場合 $(33\bar{1})$ と (060) は同一角度に回折されてきて，$(33\bar{1})$ の回折線であると仮定すると (10) (11) 式より計算される熱膨脹はちょうどこの程度であることに注意しなければならない．

前記粉末法の結果と考えあわせると，ここにあつかった試料は実は〔310〕を双晶軸とする 1 M型双晶でいわゆる見かけの 3 T[16] (特異的な Polysynthetic Twin) であろう．合成フッ素金雲母結晶には理想的な 3 T型単結晶はほとんど存在しないことを前述の結果は示すものと解釈される．

3.3　押棒式示差熱膨脹計法

押棒式示差熱膨脹計法によるフッ素金雲母の劈開面へ平行方向の熱膨脹率曲線を図(8)に示した．図から知るようにX線法の場合と同様290° C付近に屈折点が存在した．1 M型の a 軸と b 軸とに有意の差は認められず，$2V \fallingdotseq 0°$ の試料も同じ熱膨脹を示した．これらの熱膨脹係数はともに (16), (17) 式で与えられた．

$$\underset{室\sim290°C}{\overline{\alpha}} = (10._3 \pm 0.7) \times 10^{-6} \quad [\mathrm{deg}^{-1}] \tag{16}$$

$$\underset{290\sim820°C}{\overline{\alpha}} = (7.0 \pm 0.3) \times 10^{-6} \quad [\mathrm{deg}^{-1}] \tag{17}$$

(16), (17) 式の値はX線法の場合の a 軸と b 軸の熱膨脹係数のほぼ中間の値を示しており，(18) 式で表わされる関係にある．

$$\frac{(a_x + b_x)}{2} \fallingdotseq \overline{\alpha} \tag{18}$$

ここで各記号は次のものを表わしている．

a_x : X線法による a 軸の熱膨脹係数

b_x : X線法による b 軸の熱膨脹係数

$\overline{\alpha}$: 押棒式示差熱膨脹計法による劈開面へ平行方向の熱膨脹係数

上記のような関係は層の積重なりの乱れた結晶について成立することは予想されるが，光学干渉像から見る限り明らかに 1 M型単結晶である結晶までもこのような実験事実を示すことは興味深い．実際結晶において，事実上劈開面へ平行方向の熱膨脹に異方性がなくなることは，なんらかの完全結晶性からのずれの存在を示すものと理解される．

4.　結　　言

Polymorphism の一種であるいわゆる Polytypism と呼ばれる現象により，物性値が

その結晶構造とどのように関連して変化するかという興味ある問題が考えられ，その一例としてX線による合成フッ素金雲母の熱膨脹測定を取りあげPolytype間，特に1M型と3T型につき検討を加えてきたわけである．その結果を次に要約する．

1) X線粉末法による測定では光軸角の大小による熱膨脹の有意の差は認められなかった．これはPolysynthetic twinの考えで説明される．

2) 1M型合成フッ素金雲母のX線的熱膨脹測定によると三本の熱膨脹主軸はそれぞれ結晶a軸，b軸，劈開面へ垂直方向に存在し，任意の方向の熱膨脹係数($\overline{\alpha}$)は次式で記載された．

$$\overline{\alpha}_{室\sim290^\circ C} = (9.6C^2_{13} + 12C^2_{23} + 17C^2_{33}) \times 10^{-6} \quad [\mathrm{deg}^{-1}]$$

$$\overline{\alpha}_{290\sim940^\circ C} = (4.0C^2_{13} + 9.9C^2_{23} + 17C^2_{33}) \times 10^{-6} \quad [\mathrm{deg}^{-1}]$$

3) 1M型フッ素金雲母の熱膨脹楕円体より3T型フッ素金雲母の熱膨脹楕円体を次式のように推定した．

$$\overline{\alpha}_{室\sim290^\circ C} = (11C^2_{13} + 11C^2_{23} + 17C^2_{33}) \times 10^{-6} \quad [\mathrm{deg}^{-1}]$$

$$\overline{\alpha}_{290\sim940^\circ C} = (7.0C^2_{13} + 7.0C^2_{23} + 17C^2_{33}) \times 10^{-6} \quad [\mathrm{deg}^{-1}]$$

4) 光軸角の値は層のStackingの仕方と密接な関係にあるゆえ，光軸角の小さな結晶につきラウエ法を併用して試料を結晶構造で厳選して前述式に検討を加えた．X線的熱膨脹測定によりなんらかの差が認められないことより，合成フッ素金雲母には理想的な3T型雲母はほとんど存在しないものと理解された．

5) X線粉末法，X線単結晶法，押棒式示差熱膨脹計法による劈開面へ平行方向の熱膨脹率曲線にはいずれの場合も(290±30°C)付近に屈折点が存在した．この屈折温度は劈開面へ垂直方向の体積固有抵抗温度依存性曲線($\log\rho_c{}^{-1}/_T$)の屈折温度(275±5°C)とだいたい一致し，なんらかの関連性がうかがわれた．

6) 押棒式示差熱膨脹計法では層のStackingの仕方による熱膨脹の差は無論のこと1M型のa軸とb軸の差すらも認められなかった．またX線的測定結果とには次式で表わされる興味ある関係が認められた．

$$\frac{(a_x + b_x)}{2} = \overline{\alpha}$$

7) 光軸角の値とラウエパターンの関連性を調べ若干の結果を得た．

8) X線粉末法では1M型と3T型の判定は不可能であるが，高温X線回折法により熱膨脹率を測定することにより他の方法では判定できない微粉末でもここに同定の可能性が考えられた．

当研究にあたり，本学平尾穂教官，卒研生田中善助君の御援助を得た．ここに感謝の意を表する．

文　　献

1) 住吉義博，野田稲吉，工化 69, 2095 (1966).
2) 天野隆司，大門信利，工化，66, 10 (1963).
3) H. D. MEGAW, Zeit. Krist., 100. 58 (1939).
4) 仁田　勇，"X線結晶学(上)"，丸善 (1959) p. 442.
5) WOOSTER, W. A., "A Textbook on Crystal Physics", p. 25, Cambridge (1938).
6) 楯　　功，大門信利，工化，68, 48 (1965).
7) SADANAGA, TAKEDA, Zeit. Krist., 116, 406 (1961).
8) F. D. BLOSS, G. V. GIBBS, D. CUMMINGS, The Journal of Geology, 71, 537 (1963).
9) 窯業協会誌，72, c 760 (1964).
10) 窯業協会誌，72, c 799 (1964).
11) 楯　　功，北島圀夫，大門信利，工化，71, 976 (1968).
12) C. N. R. RAO, R.E. LOEHMAN, J. M. HONIG, Physics Letters, 27, 271 (1968).
13) J. B. AUSTIN, J. AM. Ceram. Soc., 35, 243 (1952).
14) F. D. BLOSS, Amer. Mineral., 50, 789 (1965).
15) 高野幸雄，高野琴代，鉱物学雑誌，3, 674 (1958).
16) L. BRAGG, G. F. CLARINGBULL, "Crystal Structures of Minerals", p. 253 G. Bell and Sons LTD (1965).

Summary

Crystal Structure and Thermal Expansion of Synthetic Fluor-phlogopite

Kunio KITAJIMA and Nobutoshi DAIMON

(Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering)

The thermal expansion (%) of the synthesized fluor-phlogopite crystal of 1 M type was measured by the X-ray powder method, the X-ray single crystal method and the differential dilatometer. The thermal expansion curve was obtained as well as the expansion ellipsoid.

There was the breaking point on the thermal expansion curve of the direction parallel to the cleavage plane in any method. The temperature at the breaking point (290°C) on the thermal expansion curve agreed well with that at the breaking point on the ($\log \rho_c - {}^1/_T$) curve obtained at the perpendicular direction to the cleavage plane. It seemed that thermal expansion had influence on electrical insulation resistance to some extent.

The mean thermal expansion coefficient ($\overline{\alpha}$) of the 1 M type crystal to an optional direction is expressed in the following equations (1) and (2),

$$\overline{\alpha}(\text{R. T. } -290°\text{C}) = (9.6C^2_{13}+12C^2_{23}+17C^2_{33})\times 10^{-6} \text{ degree}^{-1} \quad (1)$$

$$\overline{\alpha}(290°\text{C}-940°\text{C}) = (4.0C^2_{13}+9.9C^2_{23}+17C^2_{33})\times 10^{-6} \text{ degree}^{-1} \quad (2)$$

where

C_{13}; cosine of optional direction [3] and a axis

C_{23}; cosine of optional direction [3] and b axis

C_{33}; cosine of optional direction [3] and the direction perpendicular to the cleavage plane (001).

The expansion ellipsoid of the 3 T type single crystal is estimated from that of 1 M type as in the following equations (3) and (4).

$$\overline{\alpha}(\text{R. T. } -290°\text{C}) = (11C^2_{13}+11C^2_{23}+17C^2_{33})\times 10^{-6} \text{ degree}^{-1} \quad (3)$$

$$\overline{\alpha}(290°\text{C}-940°\text{C}) = (7.0C^2_{13}+7.0C^2_{23}+17C^2_{33})\times 10^{-6} \text{ degree}^{-1} \quad (4)$$

Because an optic axial angle is closely related to the way of layer stacking, thermal expansion of crystals both of the large optic axial angle (2V = 14°) and smaller one (2V = 0°) have been measured by the X-ray powder method, the X-ray single crystal method and the differential dilatometer. Discussions based on equations (3) and (4) were made about the results.

An interesting relation shown below was observed between the result of the X-ray method and that of the differential dilatometer. $(a_X+b_X)/2 \doteqdot \overline{\alpha}$

The relation between optic axial angle and Laue patterns was also discussed referring the crystal structure of fluor-phlogopite.